

CLIPPEDIMAGE= JP358012319A

PAT-NO: JP358012319A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 58012319 A

TITLE: THIN FILM OF HIGH MOLECULAR SEMICONDUCTOR AND  
MANUFACTURE THEREOF

PUBN-DATE: January 24, 1983

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MURAMATSU, SHINICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP56109338

APPL-DATE: July 15, 1981

INT-CL (IPC): H01L021/02;C08L101/00

US-CL-CURRENT: 252/62.3Q

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a conductive thin film which has high conductivity after doping and is appropriate for integrated electronic appliances, by using as a substrate a film wherein polyphenylene is dispersed in another straight-chain conjugated polymer.

CONSTITUTION: Powders of poly-p-phenylene and straight chain conjugated high-molecular resin are mixed to prepare a powder mixture. Said mixture is heated at 200~500°C, preferably at 300~400°C to soften or fuse the same and a composite resin film is prepared therefrom. A thin film of a high-molecular semiconductor can be obtained by using a

well-known press or molding technique. Subsequently, when said resin film is exposed to an atmosphere containing a dopant such as  $\text{AsF}_5$ , the conductivity of said resin film is improved. As straight-chain conjugated polymers, poly-p-phenylene sulfide, poly-p-phenylene oxide, etc. can be used.

COPYRIGHT: (C)1983, JPO&Japio

⑪ 日本国特許庁 (JP)  
⑫ 公開特許公報 (A)

⑬ 特許出願公開  
昭58—12319

⑭ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/02  
C 08 L 101/00  
// (C 08 L 101/00  
65/02)

識別記号

庁内整理番号  
6679—5F  
6911—4J

⑮ 公開 昭和58年(1983)1月24日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ 高分子半導体薄膜およびその製法

株式会社日立製作所中央研究所  
内

⑰ 特 願 昭56—109338

⑱ 出 願 人 株式会社日立製作所

⑲ 出 願 昭56(1981)7月15日

東京都千代田区丸の内1丁目5  
番1号

⑳ 発 明 者 村松信一

㉑ 代 理 人 弁理士 薄田利幸

国分寺市東恋ヶ窪1丁目28番地

明 細 書

発明の名称 高分子半導体薄膜およびその製法  
特許請求の範囲

1. ポリ(フェニレン)を1~30重量%を含み、かつ、ドーピング材料を添加されてなる直鎖状共役系高分子を主成分とした高分子半導体薄膜。
2. 特許請求の範囲第1項において、上記ポリ(フェニレン)は、ポリ(パラフェニレン)、ポリ(メタフェニレン)、および、ポリ(オルソフェニレン)からなる群の1者を有することを特徴とする高分子半導体薄膜。
3. 特許請求の範囲第1項において、上記直鎖状共役系高分子は、ポリ(パラフェニレンスルフィド)、ポリ(パラフェニレンオキシド)および、ポリ(パラフェニレンビニレン)からなる高分子群の中から少なく共1者を用いてなることを特徴とする高分子半導体薄膜。
4. 特許請求の範囲第1項において、上記ドーピング材料は、AsF<sub>5</sub>、I<sub>2</sub>、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ナトリ

ウムナフタレン、カリウムナフタレン、ナトリウムピフエニル、カリウムピフエニル、HCLO<sub>4</sub>、SO<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、SbCl<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、HBr、CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CrO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SbF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>、XeF<sub>4</sub>、XeOF<sub>4</sub>、SbF<sub>5</sub>、PF<sub>5</sub>、BF<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、SbBr<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、MoCl<sub>5</sub>、FSO<sub>2</sub>OOSO<sub>2</sub>Fなる群の中から少なく共1者を用いてなることを特徴とする高分子半導体薄膜。

5. 粉末状ポリ(フェニレン)と粉末状直鎖状共役系高分子材料とを混合する工程と、上記粉末状混合物を200~500℃で加熱して軟化もしくは熔融させる工程と、上記軟化もしくは熔融した混合物を公知の手段で薄膜状の複合樹脂膜に形成する工程と、上記複合樹脂膜をドーピング材料を含んだガス雰囲気中に晒す工程とを有してなることを特徴とする高分子半導体薄膜の製法。

発明の詳細な説明

本発明は高分子半導体薄膜に関し、さらに詳述すれば、直鎖状共役系高分子材料を用いた高分子

半導体薄膜に関するものである。

電子器機に使用される導電材料は、普通一般に金属が使用されている。しかし、上記電子器機類が小型化、集積化されてくると、加工性、機械的性質、低原価及び低密度特性を有する他の材料の開発が望まれてきている。

例えば、そのような材料として高分子半導体材がある。この高分子半導体の中でもポリアセチレンは、ドーピングにより $1 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電率になることが知られており、実用化が期待されている。しかし、上記ポリアセチレンは空気中で劣化し、導電率が低下するという不安定な性質があり、実用化のために大きな障害になっている。一方、最近ポリアセチレンだけでなく、ポリ(パラフェニレン)、ポリ(パラフェニレンスルフィド)、ポリピロール、などの直鎖状共役系高分子の多くが、ドーピングにより導電体化することが報告されている。これらの高分子は空気中で安定、という利点を有し、中でもポリ(パラフェニレン)はドーピングにより $5 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

の導電率になることから、特に有望な材料として期待されている。しかし、ポリ(フェニレン)は不溶不融のためフィルム状に成形できず、塊状、或いはペレット状でしか供用できないという欠点のため実用化に至っていない。

本発明の目的は上記欠点のない、導電性の良好な高分子半導体薄膜を提供することにある。

上記目的を達成するための本発明の構成は、ポリ(フェニレン)を1~30重量%を含み、かつ、ドーピング材料を添加された直鎖状共役系高分子材料を主成分とすることにある。

上記ポリ(フェニレン)として、ポリ(パラフェニレン)、ポリ(メタフェニレン)、および、ポリ(オルトフェニレン)を用いることが肝要である。これらは全く差違なく供され、同様の効果が得られる。また、上記直鎖状共役系高分子として、ポリ(パラフェニレンスルフィド)、ポリ(パラフェニレンオキシド)、および、ポリ(パラフェニレンビニレン)を用いるとよい。また、上記ドーピング材料として、ドナー供与剤

(N導電型)とアクセプタ供与剤(P導電型)がある。ドナー供与剤として、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム及びセシウムを含む第IA族金属、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、ナトリウムピフェニル、及びカリウムピフェニル等の第IA族金属アレン等が適用できる。また、アクセプタ供与剤として、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ など $\text{HClO}_4$ を含むブレンステッド酸、 $\text{SO}_3$ 及び $\text{N}_2\text{O}_5$ を含む非金属酸化物、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ を含む第V族元素の硫化物、第VI B、VI遷移金属、IB、IIA及びVA族のハロゲン化物、及び $\text{SbCl}_3$ を含む不活性ガス、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CrO}_2\text{F}_2$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{AsF}_5$ 、 $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeOF}_4$ 、 $\text{SbF}_3$ 、 $\text{PF}_3$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{SbBr}_3$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{N}_2\text{Cl}_2$ 及び $\text{MoCl}_5$ 等のハロゲン化物及び $\text{FSO}_3\text{OOSO}_3\text{F}$ を含むフッ素含有過酸化物又はそれ等の混合物等が適用できる。これらの導体ドーパ剤濃度は $10^{-4}$ ~0.5モル%である(単位モノマー当りのモル%)。上記ドーパ剤のうち、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、 $\text{AsF}_5$ 、

$\text{I}_2$ 、およびカリウムが好適である。

上記ポリ(パラフェニレン)等は1%未満では導電率の上昇が見られず効果がなく、また、30%を越えると凝集が起きて一様な複合膜にならない。従つて、ポリ(パラフェニレン)は1~30重量%にすることが肝要である。

本発明は、上記構成を呈するので、繊維状のポリ(パラフェニレン)分子と、繊維状の他の直鎖状共役高分子、例えばポリ(パラフェニレンスルフィド)分子とが、互いにかみ合うことなく略平行に構成され、上記分子相互間にドーピング材料が位置する構造を呈する。すなわち、シート状に成形することが可能なポリ(パラフェニレンスルフィド)分子間に上記ポリ(パラフェニレン)分子が分散により介在される構造を示す。従つて、上記高分子混合物を軟化もしくは溶融状態で押圧すればシート状を保持したまま導電性が保たれるものである。上記シートの膜厚は、500Å~200μmで、導電率は $10 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度得られる。

また、本発明の高分子半導体薄膜は次の工程で形成すると極めて平易にできる。粉末状のポリ(パラフエニレン)と粉末状の上記鎖状共役系高分子樹脂とを混合して粉末状混合物とし、該混合物を200~500℃、より好ましくは300~400℃で加熱して軟化もしくは溶融せしめ複合樹脂膜を形成する。次いで、公知のプレス加工技術或いは成形加工技術を用いて薄膜状の高分子半導体が得られる。次いで、該樹脂膜をドーピング材を含有した雰囲気中に露呈せしめ上記樹脂膜の導電率を向上せしめて得られる。以下、実施例を用いて詳述する。

#### 実施例

第1図は、本発明の高分子半導体薄膜の概略工程を示す。

図に示すように、ポリ(パラフエニレン)1を1gとポリ(パラフエニレンスルフィド)2を10gの粉末を混合し粉末状混合物3とした。これを350℃に加熱し、融解して50μm厚のシート状に加工し複合樹脂膜4を形成した。この

う。この方法によれば、図の方法以上に均一性の良い複合樹脂膜を形成できる。なお、本実施例では担体としてポリ(パラフエニレンスルフィド)を用いた例のみを示したが、他の直鎖状共役系高分子、たとえばポリ(パラフエニレンオキシド)やポリ(パラフエニレンビニレン)などを使っても同様に複合材料による高分子半導体膜が得られた。また、ドーピング材料もA・F<sub>3</sub>に限られるものでなく、I<sub>2</sub>、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、ナトリウムピフエニル、カリウムピフエニル、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl、HBr、HClO<sub>4</sub>、SO<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、SbCl<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、CrO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SbF<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>、XeF<sub>4</sub>、XeOF<sub>4</sub>、SbF<sub>5</sub>、PF<sub>5</sub>、BF<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、SbBr<sub>3</sub>、CuCl<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、MoCl<sub>3</sub>、FSO<sub>2</sub>OOSO<sub>2</sub>F 又はこれらの混合物などポリアセチレンでドーピング効果の確認されているものはいずれも上述の実施例と同様に使用できた。

以上、詳述した様に、本発明はポリ(パラフ

シート状への加工は通常の高分子樹脂の加工成形技術が用いられる。この後、得られた樹脂膜はA・F<sub>3</sub>ガス中に1日放置したところ、導電率が約 $10\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ の高分子半導体膜5が得られた。これに対して従来のポリ(パラフエニレンスルフィド)のみにドーピングをした場合は、最大で約 $1\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ にしかならなかつた。この様に、導電率は1桁以上改善される。また、本発明の適用範囲を拡大するために、ポリ(パラフエニレン)とポリ(パラフエニレンスルフィド)の重量比を変えて複合膜を形成したところ、ポリ(パラフエニレン)が1重量%未満では導電率が上がらず効果がなく、また、30重量%を越えると集積が起きて一様な複合膜を作ることが困難になるので好ましくない。

また、高温で1-クロロナフタレンにポリ(パラフエニレンスルフィド)を加熱溶解し、さらにポリ(パラフエニレン)をけん濁させた溶液を任意基板上(熱酸化したシリコン基板を用いた)に塗布し、5μm厚の薄膜を形成することもでき

エニレン)を他の直鎖状共役系高分子の中に分散させてフィルム化する。ドーピング後の導電率は、ポリ(パラフエニレン)のみの場合に比べると低い、担体として用いた高分子のみの場合よりは1桁以上向上するので、小型化もしくは集積化された電子器械用の導電性薄膜として極めて工業的価値の高いものである。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の概略製造工程図を示したものである。

1…粉末状ポリ(パラフエニレン)、2…粉末状ポリ(パラフエニレンスルフィド)、3…粉末混合物、4…複合樹脂膜、5…高分子半導体膜。

代理人 弁理士 薄田利幸



第 1 図

